

University of Groningen

The scope and limitations of liquid crystalline behavior in monosaccharide amphiphiles

Doren, Hendrik Arend van

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1989

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Doren, H. A. V. (1989). *The scope and limitations of liquid crystalline behavior in monosaccharide amphiphiles*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING.

DE MOGELIJKHEDEN EN BEPERKINGEN VAN VLOEIBAAR KRISTALLIJN GEDRAG IN AMFIFIELE MONOSACHARIDE DERIVATEN.

Bijna iedereen heeft, misschien zonder het zich te realiseren, LCD's in huis. De weergave van de getallen in (zak)rekenmachines en van de tijd in digitale uurwerken wordt in veel gevallen verzorgd door LCD's. Hoeveel mensen weten echter wat die letters betekenen? LCD staat voor 'Liquid Crystal Display' oftewel 'vloeibaar kristal weergavepaneel'. In dit proefschrift gaat het om vloeibare kristallen. Heel veel processen in levende systemen (dus ook in ieder van ons) maken gebruik van vloeibare kristallen. Het is zelfs heel wel denkbaar dat er geen leven mogelijk zou zijn *zonder* vloeibare kristallen. Het bestuderen van vloeibare kristallen is dus zowel fundamenteel als commercieel van belang.

Wat zijn nu eigenlijk vloeibare kristallen? Welnu, deze term wordt gebruikt om een fasetoestand (aggregatietoestand) aan te geven, die qua gedrag zowel bepaalde eigenschappen van vaste stoffen als van vloeistoffen vertoont. Ongeveer vijf procent van alle verbindingen kan vloeibaar kristallijn worden door verwarming van de verbinding in vaste toestand en/of door afkoeling van de verbinding in vloeibare toestand. Normaal verwacht je dat zo'n verbinding dan smelt, respectievelijk stolt, maar soms treden er één of meerdere tussenfasen op. In deze vloeibaar kristallijne fasen, ook wel mesofasen genoemd, zijn de verbindingen (dik-)vloeibaar, maar de molekulen in die vloeistof vertonen nog een zekere mate van ordening (en dat is een typische vaste stof eigenschap). Deze ordening kan zichtbaar gemaakt worden met behulp van gepolariseerd licht. Als we een druppel van een vloeibaar kristallijne verbinding onder de mikroskoop bekijken zien we allerlei fraaie patronen, die texturen genoemd worden.

We onderscheiden twee fundamentele typen vloeibaar kristallijn gedrag. Het bovenstaande gedrag noemen we thermotroop; daarnaast kennen we lyotroop gedrag. We spreken van lyotroop gedrag als er mesofasen ontstaan bij het

oplossen van verbindingen (meestal in water).

In negen van de tien gevallen praten we bij vloeibare kristallen over langgerekte ('staafvormige') molekulen. Als deze zich in kleine gebiedjes min of meer parallel rangschikken, is er sprake van een nematische mesofase. Zijn de molekulen daarnaast ook nog gerangschikt in lagen, dan hebben we te maken met een smektische mesofase. Ook schijfvormige molekulen kunnen vloeibaar kristallijn gedrag vertonen, er worden dan diskotische mesofasen gevormd. Binnen deze drie hoofdgroepen kunnen we nog allerlei subtypen onderscheiden, die bijvoorbeeld de ordening binnen een laag beschrijven.

Het officiële begin van het onderzoek naar vloeibare kristallen wordt gevormd door een publikatie van de Oostenrijkse botanicus Friedrich Reinitzer uit 1888, waarin hij het merkwaardige smeltgedrag van cholesteryl benzoaat beschreef. In de loop der jaren is er enorm veel onderzoek gedaan naar de structuur en het gedrag van vloeibare kristallen. Na verloop van tijd verflauwde de belangstelling echter, omdat er geen nuttige toepassingen leken te zijn. De echte doorbraak kwam in de jaren '60 en '70, toen de belangrijke principes voor toepassingen in weergavepanelen ontdekt werden. Dit heeft geleid tot enorme (vooral industriële) onderzoeksinspanningen om nieuwe, betere materialen te vinden.

In het begin van de jaren '80 werd door de kristallograaf George Jeffrey herhaaldelijk de aandacht gevestigd op de mogelijkheid om vloeibare kristallen te maken op basis van koolhydraten. Deze ontdekking is om twee redenen interessant. In de eerste plaats zouden deze verbindingen kunnen dienen als modelsystemen voor vloeibare kristallen in biologische systemen. Daarnaast zou het misschien mogelijk zijn nieuwe, relatief goedkope, stabiele, niet giftige, milieuvriendelijke en eenvoudig te synthetiseren verbindingen voor toepassing in displays te maken. Zover is het echter nog lang niet.

In 1986, toen wij aan het in dit proefschrift beschreven onderzoek begonnen, verscheen er een overzichtsartikel van de hand van Jeffrey. Hierin beschreef hij 27 vloeibaar kristallijne verbindingen en hun overgangstemperaturen, alsmede een eenvoudig model om het thermisch gedrag van deze verbindingen te verklaren. De verbindingen bestaan alle uit een polair (hydrofiel) koolhydraat gedeelte en een apolaire (hydrofobe) alkylketen. Meestal bestaan de kristallen uit opeenvolgende lagen van zwak gebonden in elkaar geschoven alkylstaarten en sterk gebonden (door waterstofbrug vorming) suikerkoppen. In het model van

Jeffrey smelten eerst de alkylstaarten, terwijl de pakking van de koolhydraatkoppen gehandhaafd blijft. Hierdoor ontstaan de 'vloeibare' laagstructuren, die kenmerkend zijn voor een smektische fase. Bij een hogere temperatuur (het zogenaamde klaringspunt) worden ook de waterstofbrug interacties verbroken en ontstaat een echte vloeistof. Op grond van de weinige beschikbare gegevens voorspelde Jeffrey dat er wellicht enkele miljoenen nieuwe vloeibaar kristallijne verbindingen op basis van koolhydraten te maken zouden zijn.

Al vrij snel werd duidelijk dat het aantal mogelijke vloeibaar kristallijne koolhydraatderivaten inderdaad enorm groot zou zijn. Om nu maar lukraak allerlei verbindingen te gaan synthetiseren leek ons niet de meest zinnige aanpak. We hebben onze energie daarom gericht op het systematisch onderzoeken van enkele specifieke thema's:

- wat zijn de eisen waaraan de structuur van een koolhydraat derivaat moet voldoen om vloeibaar kristallijne eigenschappen te kunnen vertonen?
- wat is de invloed van kleine structurele veranderingen in het suikerdeel van het molecuul (bijvoorbeeld van de configuratie) op de faseovergangstemperaturen en hoe kun je die invloed verklaren?

Deze thema's zijn steeds terug te vinden in de hoofdstukken II-VII.

Hoofdstuk I bevat een algemene inleiding over vloeibare kristallen, de geschiedenis van het onderzoek ernaar, de functie van vloeibare kristallen in levende systemen en de meest gebruikte klassifikatie van de mesofasen. Daarnaast worden het doel van het onderzoek en een overzicht (in het Engels) van dit proefschrift gegeven.

De zes hoofdstukken II-VII zijn allen gebaseerd op de tekst van zes publikaties met dezelfde titel. Eén publikatie is al verschenen, drie andere staan op het punt van verschijnen, één publikatie is net ingestuurd en voor de laatste wachten we nog op de definitieve karakterisering van één van de mesofasen. Alle publikaties zijn geschreven door de auteur van dit proefschrift. Als gevolg van levendige discussies is de invloed van mijn promotores, de professoren Kellogg en Wijnberg, op de uiteindelijke versies aanzienlijk geweest. Het gedeelte van hoofdstuk VI dat de karakterisering van de mesofasen behandelt is geschreven in nauwe samenwerking met professor de Jeu (AMOLF-Amsterdam).

Hoofdstuk II beschrijft de synthese en het thermisch gedrag van tien

homologe reeksen van aldose dialkyl dithioacetalen. De syntheseroute voor het maken van deze verbindingen was allang bekend, maar de meeste van deze verbindingen met langere alkylstaarten waren nog niet eerder gesynthetiseerd. Omdat er twee alkylstaarten aan het zelfde koolstofatoom zitten lijkt de structuur van deze verbindingen op die van een wasknijper. Ze vormen een hexagonale kolommenfase (diskotisch), die geheel anders is dan de mesofase van verbindingen met één alkylstaart. Vier of vijf molekulen vormen samen een schijfje; de suikerkoppen bevinden zich in het midden en de alkylstaarten vormen de buitenkant van het schijfje. Met het bestaande model was het helaas niet mogelijk om het thermisch gedrag van de verbindingen te verklaren. Hierdoor werden we genooddaakt om een nieuw model te ontwerpen, dat de waargenomen verschillen wel kon rationaliseren. Bij het smeltpunt verdwijnt de gehele driedimensionale structuur van de verbindingen en er worden nieuwe staafvormige (verbindingen met één alkylstaart) respectievelijk schijfvormige (dithioacetalen) aggregaten gevormd, die zich in lagen respectievelijk kolommen ordenen. Bij het klaringspunt gaat deze ordening verloren; de aggregaten hoeven echter niet stuk te gaan bij deze temperatuur. Het kleinste monosaccharide waarvan vloeibaar kristallijne dithioacetalen gemaakt kunnen worden is de C₄-suiker D-erythrose.

In hoofdstuk III worden de synthese en het vloeibaar kristallijne gedrag van een homologe reeks *n*-alkyl 1-thio- α -D-glucopyranosiden beschreven. Net als alle andere koolhydraat vloeibare kristallen met één alkylstaart vormen deze (geheel nieuwe) verbindingen een smektische A fase. Het thermisch gedrag als functie van de lengte van de alkylketen is karakteristiek voor een homologe reeks met een smektische fase.

Hoofdstuk IV gaat over de bepaling van de kristalstructuur van *n*-heptyl 1-thio- α -D-glucopyranoside. Ten tijde van de uitvoering van dit stukje onderzoek hadden we nog geen redenen om te twijfelen aan het bestaande model voor het thermische gedrag van vloeibaar kristallijne koolhydraatderivaten. Volgens dit model zouden slechts relatief kleine veranderingen optreden bij de overgang van de vaste fase naar de mesofase. Het ophelderen van de kristalstructuur zou dus wezenlijke informatie over de structuur van de mesofase kunnen opleveren. Net als bij de meeste bekende amfifiele koolhydraatderivaten zijn de molekulen in het kristalrooster gepakt in bimoleculaire lagen met de suikergedeelten naar elkaar

toe en gestrekte, volledig tussen elkaar geschoven, alkylketens.

In hoofdstuk V worden de synthese en het thermisch gedrag van drie homologe reeksen 3-X-alkyl gesubstitueerde (\pm)-1,2-propaandiolen beschreven ($X = O, N, S$). Het 3-X-1,2-propaandiolgedeelte, dat we kunnen beschouwen als een C_3 -suiker, is de kleinste koolhydraateenheid die thermotroop vloeibaar kristallijn gedrag kan induceren. Er is een flinke invloed van het type hetero atoom op het vóórkomen van een smektische A fase en op de faseovergangstemperaturen. Het thermisch gedrag is ook duidelijk anders dan dat van derivaten met een grotere suikerrest. Hoewel we eerst tot de konklusie waren gekomen dat er alleen een smektische A fase gevormd werd, moeten we alle verbindingen met een alkylstaart langer dan *n*-decyl nog eens aan een nader onderzoek onderwerpen. Er zijn aanwijzingen dat deze verbindingen, evenals de in hoofdstuk VI beschreven (\pm)-1,2-alkaandiolen, hooggeordende smektische fasen vormen. Een deel van het hoofdstuk is gewijd aan de lyotrope eigenschappen van de beschreven verbindingen.

Hoofdstuk VI beschrijft de synthese en eigenschappen van een reeks (\pm)-1,2-alkaandiolen. Deze verbindingen zijn al veel langer bekend, maar het was tot nu toe niemand opgevallen dat ze tenminste drie typen vloeibaar kristallijne fasen vormen. De verbindingen vertonen dit gedrag alleen bij afkoelen (monotroop, mesofasevorming bij opwarmen en afkoelen heet enantiotroop) uit de vloeibare fase. Naast de 'gewone' smektische A fase zien we voor 1,2-heptaandiol tot en met 1,2-decaandiol een smektische B fase, welke opgebouwd is uit bimoleculaire lagen. De hogere homologen vertonen geen smektische A fase meer, maar wel één of twee andere, hooggeordende, smektische fasen.

Hoofdstuk VII geeft een beknopt overzicht van de ontwikkelingen op het gebied van vloeibaar kristallijne koolhydraatderivaten. Daarnaast worden de synthese en eigenschappen van zes homologe reeksen D-glucose en 2-deoxy-D-glucose derivaten met een amino-alkylstaart beschreven. De verschillen in thermisch gedrag tussen de verschillende reeksen zijn aanzienlijk. Deze verschillen worden verklaard met behulp van een verfijning van het model in hoofdstuk II.

In hoofdstuk VIII worden de ontwikkelingen tot nu toe nog eens schematisch weergegeven. Verder komen enkele nieuwe projecten en een aantal suggesties daarvoor aan de orde.

Achter deze samenvatting kan de lezer nog een lijst met definities vinden evenals een achttal kleurenfoto's van de texturen van mesofasen van enkele van de in dit proefschrift beschreven verbindingen. De foto's leveren alleen voor de expert extra informatie op ten opzichte van afdrucken in zwart-wit. Voor het overige zijn ze bedoeld om de artistieke schoonheid van de beschreven fenomenen te illustreren.